

<p><b>2001-124230/14</b>      A97 D13 (A14 A25 D16)      <b>BADI 1999.06.25</b>          BASF AG      *DE 19929257-A1          1999.06.25 1999-1029257(+1999DE-1029257) (2000.12.28) A23K          1/165</p> <p><b>Production of polymer-coated granulated animal feed additive, useful in production of pelletized animal feed, involves granulating mixture of carrier and enzyme and coating with suitable organic polymer</b>  <b>C2001-036281</b>          Addnl. Data:    HARZ H. BETZ R. SCHOENER F. MEESTERS G M,                              ANDELA C S M</p>	<p>A(11-B5B1, 12-W9) D(3-G1, 3-G6, 5-H13)</p> <p>necessary, the coated granulate is dried, cooled and/or freed from coarse particles.  <b>INDEPENDENT CLAIMS</b> are also included for:          (1) granulated animal feed additives of this type, coated with a specified organic polymer; and          (2) pelletized animal feed compositions containing additive(s) of this type mixed with usual constituents.</p>
<p><b>NOVELTY</b>          Production of a polymer-coated granulated animal feed additive containing enzyme(s).</p> <p><b>DETAILED DESCRIPTION</b>          Production of a polymer-coated granulated animal feed additive containing enzyme(s) comprises:          (1) granulating a mixture of a suitable feed carrier and enzyme(s); and          (2) coating the granulate with a suitable organic polymer (1) by spraying the granulate with a melt, solution or dispersion of (1) or coating with (1) powder in a fluidized bed or in a mixer. If</p>	<p><b>USE</b>          The additive is used in the production of pelletized animal feed compositions (claimed).</p> <p><b>ADVANTAGE</b>          Heat treatment of feed to improve its keeping quality and the effect of heat during extrusion and expansion causes problems if the feed contains enzymes, which are usually thermally unstable. One method of stabilizing the enzymes involves pelletizing a mixture with a carrier (mainly cereal flour). Granulation of a mixture with cellulose fibers and coating in several alternating stages with a high-melting fat</p> <p>DE 19929257-A+</p>

or wax and a composition containing a large amount of inorganic filler is also possible but gives a hydrophobic granulate that tends to become sticky during storage. The present additives have excellent stability to pelletization, protect the enzymes effectively and greatly increase the storage stability of the enzymes, especially in mineral feed and mineral premixes.

#### SPECIFIC COMPOUNDS

A specific example of the enzyme is phytase.

#### EXAMPLE

The granulate containing phytase to be coated had a residual moisture content of 6-7%, activity of about 6500 units/g, maximum particle size of 850 µm and average particle size of (A) 550, (B) 700 µm. (A) 700, (B) 750 g granulate were heated to 45°C in a fluidized bed. Sample (A) was then coated with a solution of 78 g polyvinyl alcohol Mowiol 8/88 (RTM) in 702 g deionized water containing 14.5 g dispersed talc to reduce the stickiness of the coating. The dispersion at 35°C was sprayed onto the granulate for 540 minutes at a rate of 1-2 g/minute and pressure of 1.5-2 bar and 140 m<sup>3</sup>/hour air at 45-52°C were introduced for fluidization and drying, then the product at 45°C was dried for 25 minutes in 100 m<sup>3</sup>/hour air and cooled to 30°C in the

fluidized state. Control (B) was coated with 321 g molten hardened beef tallow Edenor NHTI-G (RTM) at 100-120°C, by spraying for 15 minutes, using spraying gas at 3 bar and 85-90°C. The product was then cooled to 30°C, using 50 m<sup>3</sup>/hour air for fluidization. The products had a residual moisture content of (A) 4, (B) 6-8%; phytase activity of about (A) 6000, (B) 5500 units/g. The amount of coating was (A) 9.5, (B) 30 wt.-% coating was (A) relatively rough and compact, (B) smooth and compact. 500 ppm granulate were mixed with a standard animal feed comprising 20.7% maize, 40.0% barley, 10.0% manioc, 13.0% oats, 3.0% soya, 3.0% fish meal, 0.84% wheat grits bran, 0.5% soya oil, 1.2% lime, 0.2% salt, 0.06% trace elements, 0.05% methionine, 0.05% choline chloride (50%) and 0.4% calcium propionate. The mixture was then pelletized so that the pellets reached a temperature of (A) 85, (B) 80°C. The relative improvement in the retention of the enzyme (phytase) activity (with and without the coating) was (A) 19/66, (B) 24/74 (19/66 indicated 66% retention with and 55.5% retention without coating).

#### TECHNOLOGY FOCUS

Food - Preferred Process: The granulate is produced by extrusion, mixer granulation, fluidized bed granulation, dish agglomeration or

2001-124230/14	
<p>compaction of a mixture of carrier and a solution containing enzyme(s). It is then made spherical before coating. The granulate has a narrow particle size distribution. Granulation and/or coating is carried (dis)continuously. An (non)aqueous polymer solution or dispersion is used for coating.</p> <p>Preferred Feed Additive: The additive has an average particle size of about 0.4-2 mm. The enzyme content is <math>1 \cdot 10^3</math> to <math>1 \cdot 10^5</math> units phytase/g.</p> <p>Polymers - Coating: (claimed) The coating consists of a polymer selected from polyalkylene glycols (I), especially polyethylene glycols, with a number average molecular weight (Mn) of about 400-15000; polyalkylene oxide (co)polymers (II) with Mn 4000-20000, especially block copolymers of polyoxyethylene and polyoxypropylene; polyvinylpyrrolidones (III) with Mn 7000-1000000; vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers (IV) with Mn 30000-1000000; polyvinyl alcohols (V) with Mn 20000-100000; hydroxypropylmethylcelluloses (VI) with Mn 6000-80000; alkyl (meth)acrylate (co)polymers (VII) with Mn 100000-1000000, especially ethyl acrylate/methyl methacrylate and methyl acrylate/ethyl acrylate copolymers; and polyvinyl acetates (VIII) with</p>	<p>Mn 250000-700000, optionally stabilized with polyvinylpyrrolidone.</p> <p>Preferred Coating Compositions: Preferred (non)aqueous polymer solutions and dispersions used for coating contain (a) 10-50 wt % polymer(s) selected from (I), (II), (III), (IV), (V) and (VI); or (b) 10-40 wt % polymer(s) selected from (VII) and (VIII). Powder coating preferably is carried out with (VI) mixed with a plasticizer. The polymer(s) used for melt coating are selected from (I) with Mn 1000-15000 and (b) (II).</p> <p>Biology - Preferred Enzymes: The feed contains enzyme(s) selected from oxidoreductases, transferases, lyases, isomerases, ligases, phosphatases, preferably phytase, and hydrolases, preferably an enzyme decomposing non-starch polysaccharides. In particular, it contains phytase in an amount of <math>1 \cdot 10^3</math> to <math>1 \cdot 10^5</math> units/g. (13pp0016DwgNo.0/2)</p>
DE 19929257-A/2	



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 29 257 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 23 K 1/165**

⑳ Aktenzeichen: 199 29 257.4  
㉔ Anmeldetag: 25. 6. 1999  
㉕ Offenlegungstag: 28. 12. 2000

**DE 199 29 257 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Vertreter:  
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil., Pat.-Anw.,  
67059 Ludwigshafen

⑦③ Erfinder:  
Harz, Hans-Peter, Dr., 67373 Dudenhofen, DE; Betz,  
Roland, Dr., 67150 Niederkirchen, DE; Schöner,  
Franz-Josef, Dr., 67480 Edenkoben, DE; Meesters,  
Gabriel Marinus, Dr., Delft, NL; Andela, Carl  
Sidonius Maria, Delft, NL

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Polymerbeschichtete, granuliert enzymhaltige Futtermittelzusätze und Verfahren zu deren Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granulierten, enzymhaltigen Futtermittelzusatzes, die auf diese Weise erhältlichen polymerbeschichteten Futtermittelzusätze sowie pelletierte Futtermittelzusammensetzungen, welche unter Verwendung der polymerbeschichteten Zusätze hergestellt werden.

**DE 199 29 257 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Verfahren zur Herstellung polymerbeschichteter, granulierter, enzymhaltiger Futtermittelzusätze, die auf diese Weise hergestellten polymerbeschichteten Granulate, sowie pelletierte Futtermittelzusammensetzungen, welche unter Verwendung der polymerbeschichteten Granulate erhältlich sind.

Es ist allgemein üblich, Tierfutter Enzyme zuzugeben, um eine bessere Futterverwertung zu gewährleisten. Außerdem ist es gängige Praxis, Tierfutter in pelletierter Form zu verfüttern, da eine Pelletierung nicht nur die Futteraufnahme erleichtert, sondern auch die Handhabung des Futters verbessert. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass bestimmte Futterbestandteile durch Pelletierung besser verdaut werden und dem Futter zugesetzte Inhaltsstoffe, wie z. B. Vitamine, Enzyme, Spurenelemente, in der Futtermischung besser eingeschlossen werden können.

Zur Verbesserung der Haltbarkeit solcher Futterpräparate ist außerdem eine Hitzebehandlung von Vorteil. Eine Hitzebehandlung erfolgt auch im Rahmen des für die Konditionierung erforderlichen Pelletierens, bei dem das Futter mit Dampf versetzt und dadurch erhitzt und befeuchtet wird. Beim eigentlichen Pelletierschritt wird das Futter durch eine Matrize (Lochplatte) gedrückt. Andere in der Futtermittelindustrie zum Einsatz kommende Prozesse sind das Extrudieren und Expandieren. Die Hitzeeinwirkung bei all diesen Prozessen stellt insbesondere dann ein Problem dar, wenn Enzyme, die in der Regel thermisch instabil sind, in der Zusammensetzung enthalten sind. Es wurden daher verschiedene Anstrengungen unternommen, die thermische Stabilität und insbesondere die Pelletierstabilität enzymhaltiger Futtermittelzusammensetzungen zu verbessern.

In der EP-A-0 257 996 wird beispielsweise vorgeschlagen, Enzyme für Futtermischungen dadurch zu stabilisieren, dass sie im Gemisch mit einem Träger, der einen Hauptanteil an Getreidemehl aufweist, pelletiert werden.

In der WO 92/12645 wird vorgeschlagen, Futtermittelenzyme in sogenanntes T-Granulat einzuarbeiten. Dieses T-Granulat umfasst einen Anteil von 2 bis 40 Gew.-% Cellulosefasern. Dieses spezielle Granulat wird dann in spezifischer Weise beschichtet. Die Beschichtung umfasst einen hohen Anteil, vorzugsweise etwa 60 bis 65 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffes, wie z. B. Kaolin, Magnesiumsilicat oder Calciumcarbonat. Wie aus den Ausführungsbeispielen der WO 92/12645 hervorgeht, ist eine einstufige Auftragung der Beschichtung nicht möglich. Vielmehr müssen in mehreren Schritten abwechselnd ein hochschmelzendes Fett oder Wachs und der Füllstoff auf das T-Granulat aufgetragen werden. Die Nachteile des in diesem Stand der Technik vorgeschlagenen Lösungswegs für eine Verbesserung der Pelletierstabilität sind evident. Zum einen ist ein ganz spezielles Trägermaterial zwingend erforderlich, zum anderen ist eine aufwendige mehrstufige Beschichtung des Trägermaterials notwendig.

Mit Fett oder Wachs beschichtete Granulate weisen zudem Nachteile auf. Trotz Trennmittel neigen diese Produkte während der Lagerung zum Verkleben. Aufgrund der Hydrophobie der Beschichtung lösen sich die Granulate viel schlechter auf. Es konnte gezeigt werden, dass durch diese spezielle Beschichtungsarten die Bioverfügbarkeit der Inhaltsstoffe der Granulate verringert wird.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung neuartige pelletierstabile Futtermittelzusätze, die oben genannte Nachteile nicht aufweisen, und Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen. Erfindungsgemäß wurde überraschenderweise festgestellt, dass pelletierstabile Futtermittelzusätze auch unabhängig von dem aus dem Stand der Technik bekannten T-Granulat-Träger herstellbar sind, wenn man ein enzymhaltiges Rohgranulat mit einem füllstofffreien organischen Polymerüberzug versieht. Überraschenderweise konnte außerdem festgestellt werden, dass die erfindungsgemäßen polymerbeschichteten Futtermittelzusätze eine ausgezeichnete Pelletierstabilität besitzen, einen wirksamen Schutz vor Enzymexposition bieten, die Lagerstabilität der Futtermittelzusätze und insbesondere die Stabilität in Mineralfutter und Mineralprämix deutlich verbessern.

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granulierten, enzymhaltigen Futtermittelzusatzes, wobei man

- (1) ein Gemisch umfassend einen futtermitteltauglichen Träger und wenigstens ein Enzym zu einem Rohgranulat verarbeitet; und
- (2) das Rohgranulat, vorzugsweise nach Trocknung, z. B. auf eine Restfeuchte von kleiner etwa 10 Gew.-%, mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer beschichtet, indem man das Rohgranulat
  - (2a) in einem Wirbelbett mit einer Schmelze, einer Lösung oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder in einem Wirbelbett eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt; oder
  - (2b) in einem Mischer durch Aufschmelzen des organischen Polymers beschichtet, oder mit einer Schmelze, einer Lösung oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt;
 und das jeweils erhaltene polymerbeschichtete Granulat gegebenenfalls nachtrocknet, abkühlt und/oder von Grobanteilen befreit.

Das Rohgranulat kann dabei auf verschiedenste Weise hergestellt werden. Beispielsweise kann man ein Gemisch, umfassend den futtermitteltauglichen Träger und eine Lösung wenigstens eines Enzyms durch Extrusion, Mischergranulation, Wirbelschichtgranulation, Telleragglomeration oder Kompaktierung in an sich bekannter Weise zu einem Rohgranulat verarbeiten. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Mischergranulation oder Extrusion. Insbesondere durch Extrusion wird eine homogene Korngröße, d. h. enge Korngrößenverteilung des Granulats, gewährleistet. Abschließend wird das Rohgranulat vorzugsweise getrocknet.

Außerdem kann es je nach Extrusionsprozess erforderlich sein, das noch feuchte Rohgranulat vor Durchführung der Trocknung und Polymerbeschichtung zu sphäronisieren, wodurch insbesondere die Bildung unerwünschter Staubanteile verringert wird.

Bevorzugt ist eine Herstellung des Rohgranulats im Extruder, gegebenenfalls gefolgt von einem Sphäronisierungsschritt. Ein derartiger Granulierprozess umfasst im Wesentlichen folgende Schritte:

- 1) Anmaischen der zu granulierenden Masse
- 2) Extrudierung
- 3) Sphäronisierung (optional)
- 4) Trocknung

Das Anmaischen erfolgt dabei in einem Mischer bzw. Knetter. Dazu werden die Feststoffe (z. B. Maisstärke-Träger) mit der flüssigen Phasen (z. B. Enzymlösung) intensiv vermischt. Wichtig für den späteren Extrusionsschritt ist die Einstellung der richtigen Konsistenz; dies geschieht über die Variation der Flüssigkeitsmenge. Da in der Regel auf eine bestimmte Enzymaktivität eingestellt werden muss, kann die Menge an Enzymlösung nicht frei variiert werden. Die Konsistenz wird daher durch Zusatz von Wasser oder einer wässrigen Lösung, die gegebenenfalls einen Binder enthält, eingestellt.

Das Extrudieren erfolgt in einem Apparat, bei dem die zu granulierende Masse durch eine Matrize gedrückt wird. Der Lochdurchmesser der Matrize bestimmt den Teilchendurchmesser und liegt zwischen 0,5 und 2 mm. Die ausgeformten Stränglinge gelangen in den anschließenden Spheronizer. Bei richtiger Konsistenz der zu granulierenden Masse ergibt sich ein nur geringer Temperaturanstieg beim Passieren der Matrize (bis ca. 20°C). Ist die Masse zu trocken, ist der Temperaturanstieg und der Druckaufbau viel höher, was zu teilweisem Verlust an Enzymaktivität führen kann.

Geeignete Extruder werden z. B. als Domextruder oder Korbextruder bezeichnet und unter anderem von Firmen wie Fitzpatrick oder Bepex vertrieben.

Der Spheronizer besteht im Wesentlichen aus einer horizontal rotierenden Scheibe, auf der die Stränglinge durch die Zentrifugalkraft an die Wand gedrückt werden. Die Stränglinge brechen an den durch den Extrusionsprozess vorgegebenen Mikrokerben auf, so dass zylinderförmige Teilchen mit einem Verhältnis von Durchmesser zu Längen von etwa 1 : 1,3 bis 1 : 3 entstehen. Durch die Beanspruchung im Spheronizer werden die zunächst zylinderförmigen Teilchen etwas gerundet.

Schließlich werden die Teilchen getrocknet. Dies geschieht bevorzugt in einem Wirbelschichttrockner, in dem erwärmte Luft von unten durch die Produktschicht geleitet wird. Die Luftmenge wird daher so eingestellt, dass die Teilchen fluidisiert werden und wirbeln. Durch den Wärmeübergang Luft/Teilchen wird das Wasser verdunstet. Da enzymhaltige Produkte sehr temperaturlabil sind, ist darauf zu achten, dass die Produkttemperatur nicht zu hoch ansteigt, d. h. in der Regel nicht über 50°C, bevorzugt nicht über 40 bis 45°C. Die Trocknung kann kontinuierlich und diskontinuierlich erfolgen.

Nach der Trocknung kann das Granulat noch mittels eines Siebes fraktioniert werden (optional). Grob- und Feingut können gemahlen und in den Mischer zum Anmaischen der Granuliermasse rückgeführt werden.

Granulierung und/oder Polymerbeschichtung können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Granulieren und Polymerbeschichtung können außerdem als getrennte Verfahrensschritte oder aneinander gekoppelt durchgeführt werden.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Rohgranulat in einem Wirbelbett vorgelegt, verwirbelt und mit durch Aufsprühen einer wässrigen oder nichtwässrigen, vorzugsweise wässrigen, Lösung oder Dispersion des organischen Polymers beschichtet. Dazu verwendet man vorzugsweise eine möglichst hochkonzentrierte, noch sprühhfähige Flüssigkeit, wie z. B. eine 10 bis 50 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter

- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000, wie z. B. etwa 400 bis 10 000;
- b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, wie z. B. etwa 7 700 bis 14 600; insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
- c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7 000 bis 1 000 000, wie z. B. etwa 44 000 bis 54 000;
- d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000, wie z. B. etwa 45 000 bis 70 000;
- e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 10 000 bis 200 000, wie z. B. etwa 20 000 bis 100 000; und
- f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000, wie z. B. etwa 12 000 bis 65 000.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante verwendet man zur Beschichtung eine 10 bis 40 gew.-%ige, vorzugsweise etwa 20 bis 35 gew.-%ige, sprühhfähige wässrige oder nichtwässrige Lösung oder Dispersion wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter:

- g) Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000; insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren; und
- h) Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.

Im Allgemeinen wird man wässrige Lösungen oder wässrige Dispersionen aus folgenden Gründen bevorzugen: Es sind keine besonderen Maßnahmen zur Aufarbeitung bzw. Rückgewinnung der Lösungsmittel notwendig; es sind keine besonderen Maßnahmen zum Explosionsschutz erforderlich; einige Beschichtungsmaterialien werden bevorzugt als wässrige Lösungen oder Dispersionen angeboten.

In Sonderfällen kann jedoch auch der Einsatz einer nichtwässrigen Lösung oder Dispersion von Vorteil sein. Das Coatingmaterial löst sich sehr gut bzw. es kann ein vorteilhaft großer Anteil des Coatingmaterials dispergiert werden. Auf diese Weise kann eine Sprühflüssigkeit mit höherem Feststoffanteil versprüht werden, was zu kürzeren Prozesszeiten führt. Die niedrigere Verdampfungsenthalpie des nichtwässrigen Lösungsmittels führt ebenfalls zu kürzeren Prozesszeiten.

Erfindungsgemäß brauchbare Dispersionen erhält man, indem man obige Polymere in einer wässrigen oder nichtwässrigen, vorzugsweise wässrigen Flüssigphase, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines üblichen Dispergierhilfsmittels, dispergiert. Das Aufsprühen einer Polymerlösung oder Dispersion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das Rohgranulat in einer Wirbelschichtapparatur oder einem Mischer vorlegt und unter gleichzeitigem Erwärmen der Vorlage das Sprühgut aufsprüht. Die Energiezufuhr erfolgt in der Wirbelschichtapparatur durch Kontakt mit erwärmtem Trocknungsgas, häufig Luft, im Mischer durch Kontakt mit der beheizten Wandung und gegebenenfalls mit beheizten Mischwerkzeugen. Eine Vorwärmung der Lösung oder Dispersion kann dann sinnvoll sein, wenn dadurch Sprühgut mit höherem Trockensubstanzanteil versprüht werden kann. Im Falle der Verwendung von organischen Flüssigphasen ist eine Lösungsmittelrückgewinnung zweckmäßig. Die Produkttemperatur während des Coatings sollte im Bereich von etwa 35 bis 50°C liegen. Das Coating kann in der Wirbelschichtapparatur prinzipiell im Bottom-Spray-Verfahren (Düse sitzt im Anströmboden und sprüht nach oben) oder im Top-Spray-Verfahren (Coating wird von oben in die Wirbelschicht eingesprüht) durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Polyalkylenglycole a) sind zu nennen: Polypropylenglycole und insbesondere Polyethylenglycole unterschiedlicher Molmasse, wie z. B. PEG 4000 oder PEG 6000, erhältlich von der BASF AG unter den Handelsnamen Lutrol E 4000 und Lutrol E 6000.

Als Beispiele für obige Polymere b) sind zu nennen: Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere sowie Blockcopolymere, aufgebaut aus Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidblöcken, wie z. B. Polymere, die von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Lutrol F68 und Lutrol F127 erhältlich sind.

Von den Polymeren a) und b) können vorzugsweise hochkonzentrierte Lösungen von bis zu etwa 50 Gew.-%, wie z. B. etwa 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für obige Polymere c) sind zu nennen: Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise von der BASF AG unter dem Handelsnamen Kollidon oder Luviskol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können hochkonzentrierte Lösungen mit einem Feststoffanteil von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiel für oben genannte Polymere d) ist zu nennen: ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeres, welches von der BASF AG unter der Handelsbezeichnung Kollidon VA64 vertrieben wird. Von diesen Copolymeren können hochkonzentrierte Lösungen von etwa 30 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, besonders vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiel für obige Polymere e) sind zu nennen: Produkte, wie sie beispielsweise von der Fa. Hoechst unter der Handelsbezeichnung Mowiol vertrieben werden. Von diesen Polymeren können Lösungen mit einem Feststoffanteil im Bereich von etwa 8 bis 20 Gew.-% vorteilhaft eingesetzt werden.

Als Beispiele für geeignete Polymere f) sind zu nennen: Hydroxypropylmethylcellulosen, wie sie z. B. vertrieben werden von Shin Etsu unter dem Handelsnamen Pharmacoat.

Als Beispiele für oben genannte Polymere g) sind zu nennen: Alkyl(meth)acrylat-Polymere und -Copolymere, deren Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist. Als konkrete Beispiele für geeignete Copolymere sind zu nennen: Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymere, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Kollicoat EMM 30D von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit NE 30 D von der Fa. Röhm vertrieben werden; sowie Methacrylat/Ethylacrylat-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen Kollicoat MAE 30DP von der BASF AG oder unter dem Handelsnamen Eutragit 30/55 von der Fa. Röhm vertrieben werden. Derartige Copolymere können beispielsweise als 10 bis 40 gew.-%ige Dispersionen erfindungsgemäß verarbeitet werden.

Als Beispiele für obige Polymere h) sind zu nennen: Polyvinylacetat-Dispersionen, welche mit Polyvinylpyrrolidon stabilisiert sind und beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Kollicoat SR 30D von der BASF AG vertrieben werden (Feststoffgehalt der Dispersion etwa 20 bis 30 Gew.-%).

Gemäß einer zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Rohgranulat in einem Wirbelbett vorgelegt und pulverbeschichtet. Die Pulverbeschichtung wird vorzugsweise mit einem Pulver eines festen Polymers durchgeführt, das ausgewählt ist unter Hydroxypropylmethylcellulosen (HPMC) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6 000 bis 80 000; im Gemisch mit einem Weichmacher. Für eine Pulverbeschichtung eignen sich auch alle anderen Coatingmaterialien, die pulverförmig vorliegen können und weder als Schmelze noch als hochkonzentrierte Lösung (z. B. der Fall bei HPMC) aufgetragen werden können.

Die Pulverbeschichtung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das Coatingmaterial kontinuierlich dem im Wirbelbett vorgelegten Rohgranulat zudosiert. Die feinen Partikel des Coatingmaterials (Partikelgröße im Bereich von etwa 10 bis 100 µm) legen sich an die relativ raue Oberfläche des Rohgranulats. Durch Einsprühen einer WeichmachereLösung werden die Coatingmaterialteilchen miteinander verklebt. Beispiele für geeignete Weichmacher sind Polyethylenglycollösungen, Triethylcitrat, Sorbitlösungen, Paraffinöl und dergleichen. Zur Entfernung des Lösungsmittels erfolgt die Beschichtung unter leichtem Erwärmen. Die Produkttemperatur liegt dabei bei weniger als etwa 60°C, wie z. B. bei etwa 40 bis 50°C.

Prinzipiell kann die Pulverbeschichtung auch in einem Mischer durchgeführt werden. In diesem Fall wird das Pulvergemisch zudosiert und ebenfalls mit einer Düse der Weichmacher eingedüst. Die Trocknung erfolgt durch Zuführung von Energie über die Wand des Mixers und gegebenenfalls über die Rührwerkzeuge. Auch hier sind wie bei der Beschichtung und Trocknung im Wirbelbett niedrige Produkttemperaturen einzuhalten.

Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Beschichtung des in einem Wirbelbett oder Mischer vorgelegten Rohgranulats mittels einer Schmelze wenigstens eines Polymers, das ausgewählt ist unter

- a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1 000 bis 15 000, wie z. B. etwa 1 000 bis 15 000; und  
 b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4 000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen.

5

Das Schmelzcoating in einer Wirbelschicht wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man das zu coatende Granulat in der Wirbelschichtapparatur vorlegt. Das Coatingmaterial wird in einem externen Reservoir aufgeschmolzen und beispielsweise über eine beheizbare Leitung zur Sprühdüse gepumpt. Eine Erwärmung des Düsendüsgases ist zweckmäßig. Sprühdüse und Eintrittstemperatur der Schmelze müssen so eingestellt werden, dass das Coatingmaterial noch gut auf der Oberfläche des Granulats verläuft und dieses gleichmäßig überzieht. Eine Vorwärmung des Granulats vor Einsprühung der Schmelzen ist möglich. Bei Coatingmaterialien mit hohem Schmelzpunkt muss beachtet werden, dass die Produkttemperatur nicht zu hoch eingestellt wird, um den Verlust an Enzymaktivität zu minimieren. Die Produkttemperatur sollte im Bereich von etwa 35 bis 50°C liegen. Auch das Schmelzcoating kann im Prinzip nach dem Bottom-Spray-Verfahren oder nach dem Top-Spray-Verfahren durchgeführt werden. Das Schmelzcoating in einem Mischer kann auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt werden. Entweder legt man das zu coatende Granulat in einem geeigneten Mischer vor und sprüht eine Schmelze des Coatingmaterials in den Mischer ein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das in fester Form vorliegende Coatingmaterial mit dem Produkt zu vermischen. Durch Zuführung von Energie über die Behälterwand oder über die Mischwerkzeuge wird das Coatingmaterial aufgeschmolzen und überzieht so das Rohgranulat. Je nach Bedarf kann von Zeit zu Zeit etwas Trennmittel zugegeben werden. Geeignete Trennmittel sind beispielsweise Kieselsäure, Talkum, Stearate und Tricalciumphosphat.

10

15

20

Der zur Beschichtung verwendeten Polymerlösung, -dispersion oder -schmelze können gegebenenfalls weitere Zusätze, wie z. B. mikrokristalline Cellulose, Talkum und Kaolin, zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft granuliertes, polymerbeschichtetes Futtermittelzusätze, umfassend eine feste granuliert Mischung aus einem futtermitteltauglichen Träger und wenigstens einem Enzym, beschichtet mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer, ausgewählt unter den oben beschriebenen Polymeren a) bis g).

25

Die erfindungsgemäßen Futtermittelzusätze besitzen vorzugsweise eine maximalen Korngröße von etwa 0,4 bis 2 mm, insbesondere von etwa 0,5 bis 1 mm.

Der Gewichtsanteil des Polymer-Coatings am Gesamtgewicht des beschichteten Futtermittelzusatzes liegt im Bereich von etwa 3 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Futtermittelzusatzes. Der Restfeuchtegehalt des polymerbeschichteten Futtermittelzusatzes wird in erster Linie von der Hygroskopizität des Polymermaterials bestimmt. Im Allgemeinen liegt der Restfeuchtegehalt im Bereich von etwa 1 bis 10 Gew.-%, wie z. B. 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten Granulate.

30

Der Enzymanteil am Gesamtgewicht des beschichteten Granulats liegt bei etwa 5 bis 30 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Futtermittelzusätze enthalten wenigstens ein Enzym, das ausgewählt ist unter Oxidoreduktasen, Transferasen, Lyasen, Isomerasen, Ligasen und Hydrolasen.

35

Beispiele für Hydrolasen, d. h. Enzyme, welche eine hydrolytische Spaltung von chemischen Bindungen bewirken, sind Esterasen, Glycosidasen, Etherhydrolasen, Proteasen, Amidasen, Aminidasen, Nitrilasen und Phosphatasen. Glycosidasen umfassen sowohl Endo- als auch Exo-Glucosidasen, die sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -glycosidische Bindungen spalten. Typische Beispiele hierfür sind Amylasen, Maltasen, Zellulasen, Endo-Xylanasen,  $\beta$ -Glucanasen, Mannanasen, Lysozyme, Galaktosidasen,  $\beta$ -Glucuronidasen und dergleichen. Bevorzugt sind insbesondere Nichtstärkepolysaccharid-spaltende Enzyme, wie z. B. Amylase, Glucanase, und Xylanase, sowie Phosphatasen, wie insbesondere Phytase. Besonders bevorzugte Futtermittelzusätze enthalten  $1 \times 10^4$  bis  $1 \times 10^5$  U Phytase pro Gramm Gesamtgewicht des Futtermittelzusatzes. 1 U Phytase ist dabei definiert als die Freisetzung von 1 Mikromol anorganischem Phosphat pro Minute aus einem Überschuss an Phytat.

40

Als futtermitteltaugliche Trägermaterialien können übliche inerte Träger verwendet werden. Ein "inert" Träger darf keine negativen Wechselwirkungen mit dem (den) Enzym(en) des erfindungsgemäßen Futterzusatzes zeigen, wie z. B. eine irreversible Inhibierung der Enzymaktivität bewirken, und muss für die Verwendung als Hilfsstoff in Futtermittelzusätzen unbedenklich sein. Als Beispiele für geeignete Trägermaterialien sind zu nennen: niedermolekulare anorganische oder organische Verbindungen sowie höher molekulare organische Verbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Beispiele für geeignete niedermolekulare anorganische Träger sind Salze, wie Natriumchlorid, Calciumcarbonat, Natriumsulfat und Magnesiumsulfat. Beispiele für geeignete organische Träger sind insbesondere Zucker, wie z. B. Glucose, Fructose, Saccharose sowie Dextrine und Stärkeprodukte. Als Beispiele für höhermolekulare organische Träger sind zu nennen: Stärke- und Cellulosepräparate, wie insbesondere Maisstärke, oder Getreidemehle, wie z. B. Weizen-, Roggen-, Gersten- und Hafermehl oder Gemische davon. Das Trägermaterial ist in dem polymerbeschichteten Granulat, bezogen auf Trockenbasis, in einem Anteil von etwa 10 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise etwa 50 bis 85 Gew.-%, enthalten.

45

50

55

Neben Enzym und Trägermaterial können weitere Zusätze im Granulat enthalten sein, wie z. B. als Enzymstabilisatoren wirkende anorganische Salze mit zweiwertigen Kationen, wie beispielsweise Zinksulfat, Magnesiumsulfat und Calciumsulfat in einem Anteil von etwa 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 Gew.-%. Außerdem können im Granulat weitere ernährungsrelevante Zusätze, wie z. B. Vitamine (beispielsweise Vitamine A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, D<sub>3</sub>, E, K<sub>3</sub> und dergleichen) oder Spurenelemente (wie z. B. Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Iod, Selen in Form geeigneter Salze), vorliegen. Der Gesamtanteil solcher Zusätze kann beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des beschichteten Granulats, liegen.

60

Sollten die Klebeeigenschaften des eingesetzten Enzyms nicht ausreichen, um ein mechanisch stabiles Rohgranulat zu erzeugen, so ist die Verwendung von Bindemitteln als zusätzliche Granulierhilfsmittel von Vorteil. Als Beispiele für geeignete Bindemittel sind zu nennen: Lösungen von Kohlehydraten, wie z. B. Glucose, Saccharose, Dextrine und dergleichen, Zuckeralkohole, wie z. B. Mannit, oder Polymerlösungen, wie beispielsweise Lösungen von Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Polyvinylpyrrolidon (PVP), ethoxilierte Cellulose (EC), Ethylcellulose oder Propylcellulose. Der

65



Bindemittelanteil, bezogen auf das Trockengewicht des beschichteten Granulats, liegt beispielsweise im Bereich von etwa 0 bis 20 Gew.-%, wie z. B. 1 bis 6 Gew.-%, je nach Art und Klebeeigenschaften des verwendeten Bindemittels.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft pelletierte Futtermittelzusammensetzungen, welche neben üblichen Bestandteilen wenigstens einen Futtermittelzusatz gemäß obiger Definition als Beimischung enthalten.

5 Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines Futtermittelzusatzes nach obiger Definition zur Herstellung von pelletierten Futtermittelzusammensetzungen.

Zur Herstellung der pelletierten Futtermittelzusammensetzungen werden die erfindungsgemäß hergestellten beschichteten Enzymgranulate mit üblichem Tierfutter (wie z. B. Schweinemastfutter) vermischt. Der Enzymgranulatanteil wird so gewählt, dass der Enzymgehalt z. B. im Bereich von 10 bis 1.000 ppm liegt. Anschließend wird das Futter mit Hilfe einer geeigneten Pelletpresse pelletiert. Dazu wird das Futtergemisch üblicherweise durch Dampfeinleitung konditioniert und anschließend durch eine Matrice gepresst. Je nach Matrice können so Pellets von etwa 2 bis 12 mm Durchmesser hergestellt werden. Die höchste Prozesstemperatur tritt dabei beim Pressen des Gemisches durch die Matrice auf. Hier können Temperaturen im Bereich von etwa 60 bis 100 °C erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung wird nun an Hand der folgenden nicht limitierenden Beispiele und der beiliegenden Figuren näher erläutert.

In Fig. 1 ist schematisch eine Wirbelbettrockner-Anlage zur diskontinuierlichen Herstellung eines polymerbeschichteten Granulats gezeigt. In einen Wirbelbettrockner 1, versehen mit einem Innenfilter 2 und einem Lochboden 3, wird von unten mit Hilfe des Gebläses 5 Luft L, die durch die Heizung 6 vorgewärmt wurde, eingeleitet. Über die Produktaufgabe 4 wird eine Füllung sphärvinisiertes, getrocknetes Rohgranulat T zu Beginn des Prozesses in den Wirbelbettrockner 1 vorgelegt und durch die vorgewärmte Luft verwirbelt. Auf das so gebildete Wirbelbett wird Polymerlösung E über die Sprühhvorrichtung 7 mit Hilfe von Druckluft D in den Wirbelbettrockner oberhalb des Wirbelbettes eingesprüht. Sobald die gewünschte Menge eingesprüht ist, wird die Zufuhr von Polymerlösung E unterbrochen, das Rohprodukt gegebenenfalls im Wirbelbett nachgetrocknet und über den Produktaustrag 9 aus dem Wirbelbettrockner 1 in die Siebvorrichtung 10 geleitet, wo es in Grobgut G und Produkt P mit der gewünschten Korngröße aufgetrennt wird. Die Prozessabluft A wird nach Durchtritt durch den Innenfilter 2 über die Ableitung 8 zum Abluftfilter 11 geleitet, dort von Feinstteilen befreit, welche im Behälter 12 gesammelt werden, und wird über das Gebläse 13 aus der Anlage entfernt.

Fig. 2 zeigt schematisch eine diskontinuierliche Mischvorrichtung zur Herstellung polymerbeschichteter Granulate. In einen Mischer 21, der mit einem Heizmantel 22 und einem über den Motor M angetriebenen Rührwerk 23 versehen ist, wird über die Produktaufgabe 24 Rohgranulat T sowie festes Coatingmaterial C gleichzeitig oder zeitlich versetzt einge-  
 30 leitet. Mit Hilfe des Heizmantels 22 wird der Mischer soweit erwärmt, dass das Coatingmaterial schmilzt und auf dem Granulat eine gleichmäßige Beschichtung ausbildet. Nach Ausbildung der Polymerbeschichtung wird durch Verringerung der Heizleistung die Temperatur im Mischer so weit verringert, dass die Polymerbeschichtung verfestigt. Anschließend wird das Rohprodukt über den Produktaustrag 25 zum Sieb 26 geleitet, wo es in Grobgut G und Produkt P mit der gewünschten Korngröße aufgetrennt wird.

#### Beispiel 1

##### Wirbelbettcoating mit wässriger Polyvinylalkohol-Lösung

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7% und einer Aktivität von ca. 6500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 550 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Polyvinylalkohol (PVA) der Fa. Hoechst (Charge-Nr. 601 B4 1153; Handelsname Mowiol 8/88) mit einem Restfeuchtegehalt von < 1% verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Acromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 170 mm und ein Lochboden mit 12% freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Wirbeln mit einer Zulufttemperatur von 45 bis 55°C und Zuluftmenge von 50 m³/h auf 45°C Produkttemperatur erwärmt. Der Polyvinylalkohol (78 g) wurde in einem Becherglas bei Raumtemperatur unter Rühren in VE-Wasser (702 g) gelöst. Da als Lösung aufgesprühter Polyvinylalkohol starke Verklebungseigenschaften zeigt, wurde Talkum eingeschlemmt (15,6 g entsprechend 20%, bezogen auf PVA), um diese Eigenschaft zu verringern. Die so erhaltene Talkum-Dispersion wurde auf einem Magnetrührer 30 min gerührt, um sie zu homogenisieren und das Talkum feinst zu verteilen, und ein Verstopfen der Düse zu vermeiden. Die Dispersion wurde zum Versprühen auf 35°C erwärmt, um die Viskosität abzusinken, wodurch die Herstellung eines feineren Sprühfilms ermöglicht wurde. Wegen der starken Filmbildung wurde die Sprühdauer nur auf 1-2 g/min eingestellt. Die Dispersion wurde mit einer Membranpumpe gefördert und bei 1,5-2 bar Sprühdruk im Topsprayverfahren mittels einer Zweistoffdüse (1,2 mm) auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 140 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Durch die erwärmte Zuluft wurde das Wasser der Coatinglösung verdunstet und der Polyvinylalkohol legte sich als Schutzhülle (Coating) um die Granulatpartikel. Die Sprühdauer betrug 540 min, wobei die Produkttemperatur 45°C und die Zulufttemperatur 45 bis 52°C betrug. Anschließend wurde das Produkt bei 45°C Produkttemperatur 25 min getrocknet, wobei die Zuluftmenge wieder auf 100 m³/h abgesenkt wurde, um den Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten. Das Produkt wurde unter Wirbeln auf 30°C Produkttemperatur abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 4%

65 Phytase-Aktivität: ca. 6 000 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit relativ rauher Oberfläche, geschlossene Hülle.

## Beispiel 2

## Wirbelbettcoating mit einer wässrigen Polyethylenglycol 6000-Lösung

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7% und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 570 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515, Restfeuchtegehalt von < 1%) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12% freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Wirbeln mit einer Zulufttemperatur von 60°C und Zuluftmenge von 30 m³/h auf 40°C Produkttemperatur erwärmt. Das Polyethylenglycol (78,3 g) wurde in einem Becherglas bei Raumtemperatur unter Rühren in VE-Wasser (77,7 g) gelöst und bei 1,5 bar Sprühdruk im Topsprayverfahren mittels einer Zweistoffdüse (1 mm) auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 50 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Durch die erwärmte Zuluft wird das Wasser der Coatinglösung verdunstet und das Polyethylenglycol legte sich als Schutzhülle um die Granulatpartikel. Die Sprühdauer betrug 14 min, wobei die Produkttemperatur auf 40°C gehalten wurde und die Zulufttemperatur ca. 60°C betrug. Anschließend wurde das Produkt bei 40°C Produkttemperatur 60 min getrocknet, wobei die Zuluftmenge wieder schrittweise auf 40 m³/h abgesenkt wurde, um einen Abrieb der Coatinghülle möglichst gering zu halten. Das Produkt wurde unter Wirbeln auf 30°C Produkttemperatur abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 4 bis 5%

Phytase-Aktivität: ca. 6 000 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit relativ glatter Oberfläche, geschlossene Hülle.

## Beispiel 3

## Wirbelbettcoating mit einer Polyethylenglycol 6000-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7% und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 600 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515, Restfeuchtegehalt von < 1%), verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12% freier Fläche eingesetzt.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 30 m³/h auf 40°C Produkttemperatur erwärmt. Das Polyethylenglycol (78,3 g) wurde im Becherglas in einem Ölbad bei 120°C aufgeschmolzen und bei 2,5 bar Sprühdruk mit beheiztem Sprühgas von 80 bis 95°C mittels einer Zweistoffdüse (1 mm) im Topsprayverfahren auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wurde das Coatingmaterial und die Einsaugleitung auf 100 bis 120°C beheizt, um einen feinen Sprühnebel zu erhalten, so dass sich eine gleichmäßige Coating-schicht um die Partikel bildet und diese geschlossen umhüllt. Die Sprühdauer betrug 12 min, wobei die Produkttemperatur auf 40°C gehalten wurde und die Zuluft 35 bis 40°C betrug. Anschließend wurde das Produkt in 50 min unter Wirbeln bei 30 m³/h Zuluft auf 30°C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 4%

Phytase-Aktivität: ca. 6 000 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche.

## Beispiel 4

## Wirbelbettcoating mit einer Schmelze eines Polyoxyäthylen-Polyoxypropylen-Blockpolymeren

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7% und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 600 µm (Siebanalyse).

Als Coatingmaterial wurde Lutrol F68 (Polyoxyäthylen-Polyoxypropylen Blockpolymer, BASF Lot. 70-0243, mit einem Restfeuchtegehalt von < 1%) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Wirbelbett Typ GPCG5 mit einem Behältervolumen von 20 l mit einer Zweistoffdüse (1,5 mm) und als Einsatz ein Boden-Typ PZ 100 µm verwendet.

Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (5 kg) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 30 m³/h auf 43°C Produkttemperatur erwärmt. Das Lutrol F68 (1 kg) wurde als Schmelze (120°C) mit beheiztem Sprühgas von 100°C und 3 bar auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf 50 m³/h erhöht, um die Wirbelschichthöhe zu halten. Die Sprühdauer betrug 64 min, wobei die Produkttemperatur 43 bis 48°C und die Zulufttemperatur 44 bis 45°C betrug. Anschließend wurde das Produkt unter Wirbeln bei 45 m³/h Zuluft auf 26°C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 5-7%

Phytase-Aktivität: ca. 5 400 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter, tropfenartiger Oberfläche

#### Vergleichsbeispiel 1

5

#### Wirbelbettcoating mit einer Fett-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7% und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 700 µm (Siebanalyse).

10 Als Coatingmaterial wurde Fett (gehärteter Rindertalg der Fa. Henkel, EDENOR NHT-G CAS-NR. 67.701-27-3, mit einem Restfeuchtegehalt von < 1%) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Metallkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 110 mm und ein Lochboden mit 12% freier Fläche eingesetzt.

15 Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (750 g) wurde unter Wirbeln mit einer Luftmenge von 50 m³/h auf 45°C Produkttemperatur erwärmt. Das Fett (321 g) wurde im Becherglas in einem Ölbad bei 100°C aufgeschmolzen und bei 3 bar Sprühdruk mit beheiztem Sprühgas von 85-90°C durch Unterdruckeinsaugung über eine beheizte Leitung im Topsprayverfahren mit einer 1 mm Zweistoffdüse auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Während des Sprühens wird das Coatingmaterial und die Einsaugleitung auf 100 bis 120°C beheizt, um einen feinen Sprühnebel zu erhalten, damit sich eine gleichmäßige Coatingschicht um die Partikel bildet und diese geschlossen umhüllt. Während des Sprühprozesses wurde die Luftmenge auf 60 m³/h erhöht, um die Wirbelschichthöhe zu halten. Die Sprühdauer betrug 15 min. wobei die Produkttemperatur 45 bis 48°C und die Zulufttemperatur ca. 45°C betrug. Anschließend wurde das Produkt unter Wirbeln bei 50 m³/h Zuluft auf 30°C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 6-8%

25 Phytase-Aktivität: ca. 5 500 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche, geschlossene Hülle.

#### Beispiel 5

30

#### Wirbelbettcoating mit einer wässrigen Dispersion von Polyvinylacetat

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7% und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 570 µm (Siebanalyse).

35 Als Coatingmaterial wurde eine Polyvinylacetat-Dispersion, stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon (Kollicoat SR 30D, BASF Prod. Nr. 201076, Lot. 18-0847 mit einem Feststoffgehalt von 30%) verwendet. Als Coatingzusatz wurde Mikrokristalline Cellulose AVICEL pH 105 Lot. 00587 der Fa. SERVA eingesetzt. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Laborwirbelbett Aeromat Typ MP-1 der Fa. Niro-Aeromatic verwendet. Als Vorlagegefäß wurde ein Kunststoffkonus mit einem Anströmboden-Durchmesser von 170 mm und ein Lochboden mit 16% freier Fläche eingesetzt.

40 Das im Wirbelbett vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde bei Raumtemperatur mit einer Zuluftmenge von 35 m³/h gewirbelt. Es wurde eine Dispersion aus AVICEL pH 105 (97,9 g) und VE-Wasser (310 g) unter 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur in einem Becherglas hergestellt und diese in die Kollicoat-Dispersion (467 g) eingerührt. Dieses Dispersionsgemisch wurde mit einer Zweistoffdüse (1,2 mm) bei einer Zulufttemperatur von 35°C, Zuluftmenge von 45 m³/h, bei 1,5 bar durch Förderung mit einer Membranpumpe auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Die Produkttemperatur betrug während des Sprühens 17 bis 20°C. Die Dispersion wurde im Topsprayverfahren auf das Enzymgranulat aufgesprüht. Dabei verdunstet das Wasser der Coatinglösung und die Kollicoatpartikel umhüllen die Granulateilchen und verkleben auf deren Oberfläche (Coating). Um die starken Verklebungseigenschaften (Filmbildung) von Kollicoat zu mildern, wurde Mikrokristalline Cellulose zugesetzt. Während des Sprühens wurde die Zuluftmenge schrittweise auf 65 m³/h erhöht, um die Wirbelung aufrecht zu erhalten. Die Sprühdauer betrug 43 min. Anschließend wurde das Produkt bei 20 bis 26 W Produkttemperatur 80 min getrocknet, wobei die Zuluftmenge auf 55 m³/h abgesenkt wurde, um ein Abreißen der Coatinghülle möglichst gering zu halten.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 7%

Phytase-Aktivität: ca. 4 700 U/g

55 Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche, geschlossene Hülle.

#### Beispiel 6

60

#### Mischercoating mit einer Polyethylenglycol 6000-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 7% und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von ca. 600 µm (Siebanalyse). Als Coatingmaterial wurde Polyethylenglycol 6000 der Fa. SERVA (Lot. 09515 mit einem Restfeuchtegehalt von < 1%) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Lödgemischer Typ M 5 R mit Pflugscharen und 5 l Fassungsvermögen verwendet.

65 Das im Mischer vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde unter Mischen von 170 U/min auf 56°C temperiert. Anschließend wurde ein Teil der 100°C heißen Polyethylenglycolschmelze dazugegeben, bis das Produkt anfang zu verkleben. Durch Kühlen über die Behälterwand wurde die Produkttemperatur bei 50 bis 54°C gehalten, bis die Masse homo-

# DE 199 29 257 A 1

gen war. Ab 50°C zerfielen die Verklebungen wieder und die restliche Schmelze (Gesamtmenge 233 g) wurde zugegeben. Beim langsamen Abkühlen des Produktes erstarrte das Polyethylenglycol und umschloss die Partikel vollständig. Das gecoatete Produkt wurde bei 48 bis 46°C 5 Minuten bei 220 U/min nachgemischt und dann bei gleicher Rührgeschwindigkeit auf 36°C abgekühlt.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

Restfeuchte: 2 bis 3%

Phytase-Aktivität: ca. 5 000 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit glatter Oberfläche

5

## Vergleichsbeispiel 2

10

### Mischercoating mit einer Fett-Schmelze

Bei dem zu coatenden Produkt handelte es sich um ein phytasehaltiges Granulat mit einem Restfeuchtegehalt von 6 bis 8% und einer Aktivität von ca. 6 500 U/g. Die Granulate hatten eine Korngröße von maximal 850 µm und eine mittlere Partikelgröße von 600 µm (Siebanalyse)

Als Coatingmaterial wurde Fett (gehärteter Rindertalg der Fa. Henkel, EDENOR HTT-G CAS-NR. 67.701-03-5 mit einem Restfeuchtegehalt von < 1%) verwendet. Für die Versuchsdurchführung wurde ein Lödgemischer Typ M 5 R mit Pflugscharen und 5 l Fassungsvermögen verwendet.

Das im Mischer vorgelegte Enzymgranulat (700 g) wurde mit dem Fett (175 g) unter Mischen bei 170 U/min auf 55°C temperiert. Das Fett begann bei 51°C zu schmelzen und legte sich als Film um die Granulate. Ab 55°C begann das Produkt zu verkleben. Durch Kühlen über die Behälterwand wurde die Produkttemperatur langsam abgesenkt, wobei das Fett wieder erstarrte und die Partikel mit einer Schutzhülle umschloss. Beim Erstarren des Fettes wurde die Drehzahl auf 220 U/min erhöht, so dass die Verklebungen zerfielen, bevor das Produkt eine Temperatur von 36°C erreicht hatte.

Man erhielt ein Produkt mit folgenden Kenndaten:

25

Restfeuchte: 6 bis 8%

Phytase-Aktivität: ca. 6 200 U/g

Aussehen (Mikroskop): Partikel mit sehr glatter, geschlossener Oberfläche.

## Versuch 1

30

### Bestimmung der Pelletierstabilität

Zur Beurteilung der Stabilität der Futtermittelenzyme beim Pelletieren wurde eine Standardpelletierung festgelegt. Dazu wird zur Verbesserung der analytischen Gehaltsbestimmungen die Dosierung im Futter erhöht. Die Pelletierung wird so gefahren, dass stets eine Pellettemperatur von 80 bis 85°C erreicht wird. Vom pelletierten Futter wird die Aktivität des Enzyms im Vergleich zur Ausgangsaktivität bestimmt. Gegebenenfalls nach Korrektur um den Gehalt an Enzym, der nativ vorhanden ist, kann die Retention berechnet werden. Zur Kontrolle wird stets eine "Standardprobe" mitpelletiert und entsprechend analysiert.

Die Analysenmethode für Phytase ist in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben: Simple and Rapid Determination of Phytase Activity, Engelen et al., Journal of AOAC International, Vol. 77, No. 3, 1994; Phytase Activity, General Tests and Assays, Food Chemicals Codex (FCC), IV, 1996, p. 808–810; Bestimmung der Phytaseaktivität in Enzymstandardmaterialien und Enzympräparaten VDLUFA-Methodenbuch, Band III, 4. Erg. 1997; oder Bestimmung der Phytaseaktivität in Futtermitteln und Vormischungen VDLUFA-Methodenbuch, Band III, 4. Erg. 1997.

Als Futter wird stets ein "Standardfutter" mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

45

Mais	20,7%	
Gerste	40,0%	
Manjok	10,0%	
Hafer	13,0%	50
Soja	3,0%	
Fischmehl	3,0%	
Weizengrießkleie	0,84%	
Sojaöl	0,5%	
Kalk	1,2%	55
Salze	0,2%	
Spurenelemente	0,06%	
Methionin	0,05%	
Chonlinchlorid (50%)	0,05%	
Ca-Propionat	0,4%	60
	100%	

Die in obigen Beispielen hergestellten gecoateten Granulate wurden mit obigem Standardfutter vermischt (Anteil 500 ppm), pelletiert und auf relative Verbesserung der Retention der Enzymaktivität analysiert. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 1 zusammengefasst.

65

Tabelle 1

Erzielte Pelletierstabilität durch Coating-Übersicht

Bsp. Nr.	Coating-Substanz	Typ	Coating-anteil [%] <sup>1)</sup>	Pelletier-temperatur [°C]	rel. Verbesserung der Retention [%] <sup>2)</sup>
1	PVA	L	9,5	85	19/66
2	PEG 6000	L	10	84	15/71
3	PEG 6000	S	10	84	15/74
4	F68	S	16	85	23/73
V1	Fett	S	30	80	24/74
5	SR 30 D	D	25	84	30/82
6	PEG 6000	S	25	80	26/67
V2	Fett	S	20	80	25/79

L: Lösung, S: Schmelze, D: Dispersion

1) Gew.-%

2) rel. Verbesserung der Retention der Enzymaktivität nach Pelletierung:  $[(\text{Retention mit Coating} - \text{Retention ohne Coating}) : \text{Retention ohne Coating}] \cdot 100 / \text{Retention mit Coating}$

## Berechnungsbeispiel

Retention mit Coating: 66%; Retention ohne Coating: 55,5%.

Rechnung:  $((66 - 55,5) : 55,5) \cdot 100 = 19$ ;

Angabe in der Tabelle 1: 19/66

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polymerbeschichteten, granulierten, enzymhaltigen Futtermittelzusatzes, wobei man

(1) ein Gemisch umfassend einen futtermitteltauglichen Träger und wenigstens ein Enzym zu einem Rohgranulat verarbeitet;

(2) das Rohgranulat mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer beschichtet, indem man das Rohgranulat

(2a) in einem Wirbelbett mit einer Schmelze, einer Lösung oder einer Dispersion des organischen Polymers besprüht oder in einem Wirbelbett eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt; oder

(2b) in einem Mischer mit einer Schmelze, einer Lösung oder einer Dispersion des organischen Polymers beschichtet oder eine Pulverbeschichtung mit dem organischen Polymer durchführt;

und das jeweils erhaltene polymerbeschichtete Granulat gegebenenfalls nachtrocknet, abkühlt und/oder von Grobanteilen befreit.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch, umfassend den futtermitteltauglichen Träger und eine Lösung wenigstens eines Enzyms durch Extrusion, Mischergranulation, Wirbelschichtgranulation, Telleragglomeration oder Kompaktierung zu einem Rohgranulat verarbeitet.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das feuchte Rohgranulat vor Durchführung der Polymerbeschichtung sphäronisiert.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Granulierung und/oder Polymerbeschichtung kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohgranulat eine enge Korngrößenverteilung aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohgranulat mit einer wässrigen oder nichtwässrigen Lösung oder Dispersion des organischen Polymers beschichtet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine 10 bis 50 gew.-%ige wässrige oder nicht wässrige Lösung wenigstens eines Polymers einsetzt, das ausgewählt ist unter

a) Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000;

b) Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;

c) Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7000 bis 1000 000;

d) Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000;

- e) Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 20 000 bis 100 000; und  
 f) Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80 000.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine 10 bis 40 gew.-%ige wässrige oder nichtwässrige Dispersion oder Lösung wenigstens eines Polymers einsetzt, das ausgewählt ist unter:
- Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000; insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren; und
  - Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Pulverbeschichtung mit einem Pulver eines festen Polymers durchführt, das ausgewählt ist unter Hydroxypropylmethylcellulosen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80 000; im Gemisch mit einem Weichmacher.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Beschichtung eine Schmelze wenigstens eines Polymers verwendet, das ausgewählt ist unter:
- Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1000 bis 15000;
  - Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
11. Granulierter, polymerbeschichteter Futtermittelzusatz, umfassend eine feste granuliert Mischung aus einem futtermitteltauglichen Träger und wenigstens einem Enzym, beschichtet mit einem futtermitteltauglichen organischen Polymer, ausgewählt unter:
- Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykolen, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 400 bis 15 000;
  - Polyalkylenoxid-Polymeren oder -Copolymeren, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 4000 bis 20 000, insbesondere Blockcopolymeren von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen;
  - Polyvinylpyrrolidon mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 7000 bis 1000 000;
  - Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 30 000 bis 100 000;
  - Polyvinylalkohol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 20 000 bis 100 000;
  - Hydroxypropylmethylcellulose mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 6000 bis 80 000;
  - Alkyl(meth)acrylat-Polymeren und -Copolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 100 000 bis 1 000 000, insbesondere Ethylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren und Methylacrylat/Ethylacrylat-Copolymeren;
  - Polyvinylacetat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 250 000 bis 700 000, ggf. stabilisiert mit Polyvinylpyrrolidon.
12. Futtermittelzusatz nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch eine mittlere Korngröße von etwa 0,4 bis 2 mm aufweisen.
13. Futtermittelzusatz nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass er wenigstens ein Enzym enthält, das ausgewählt ist unter Oxidoreduktasen, Transferasen, Lyasen, Isomerasen, Ligasen, Phosphatasen und Hydrolasen.
14. Futtermittelzusatz nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolase ein Nichtstärkepolysaccharid-spaltendes Enzym ist.
15. Futtermittelzusatz nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatase Phytase ist.
16. Futtermittelzusatz nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass er  $1 \cdot 10^3$  bis  $1 \cdot 10^5$  U Phytase pro Gramm Gesamtgewicht umfasst.
17. Pelletierte Futtermittelzusammensetzung, welche neben üblichen Bestandteilen wenigstens einen Futtermittelzusatz nach einem der Ansprüche 11 bis 16 als Beimischung enthält.
18. Verwendung eines Futtermittelzusatzes nach einem der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von pelletierten Futtermittelzusammensetzungen.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

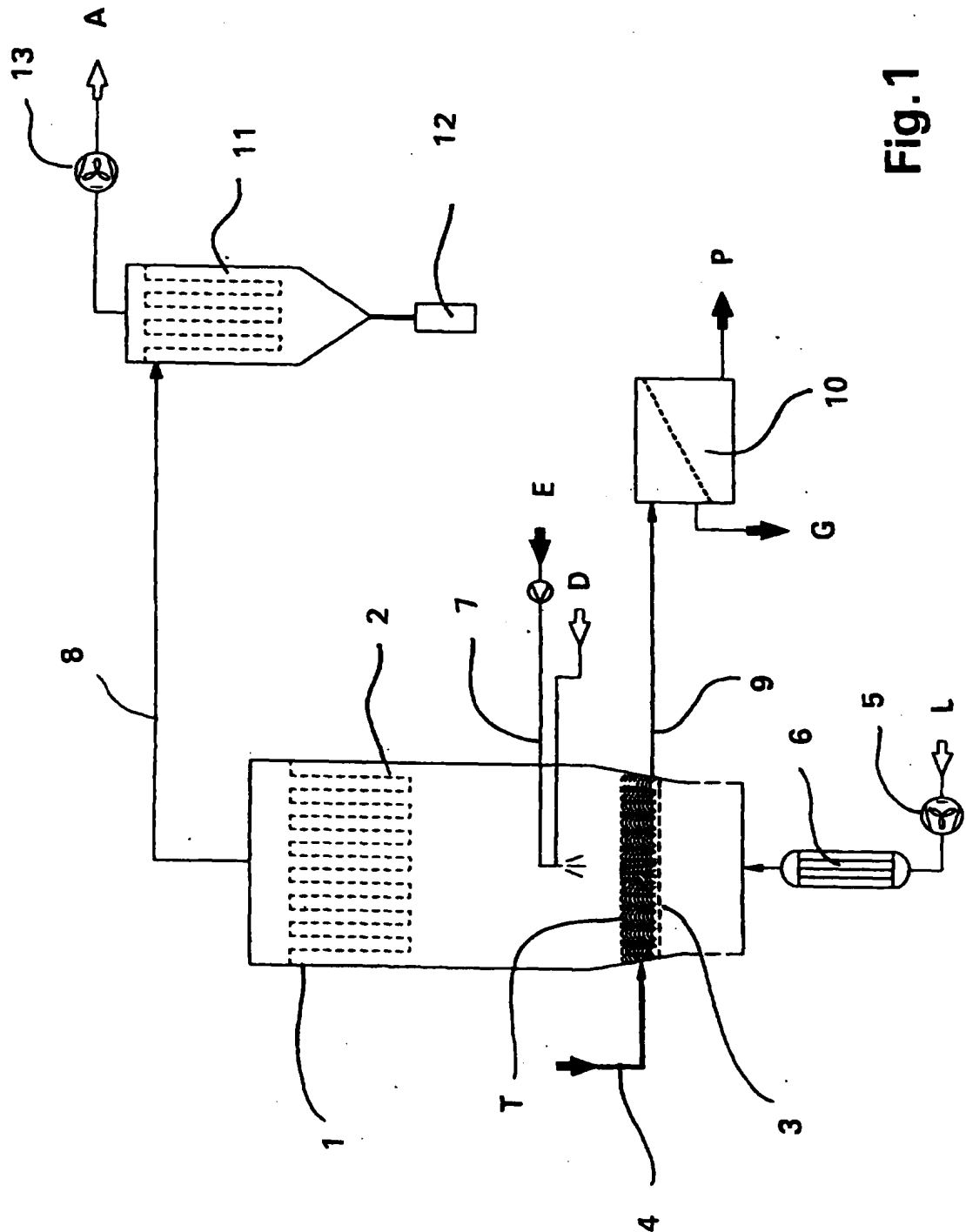


Fig.1



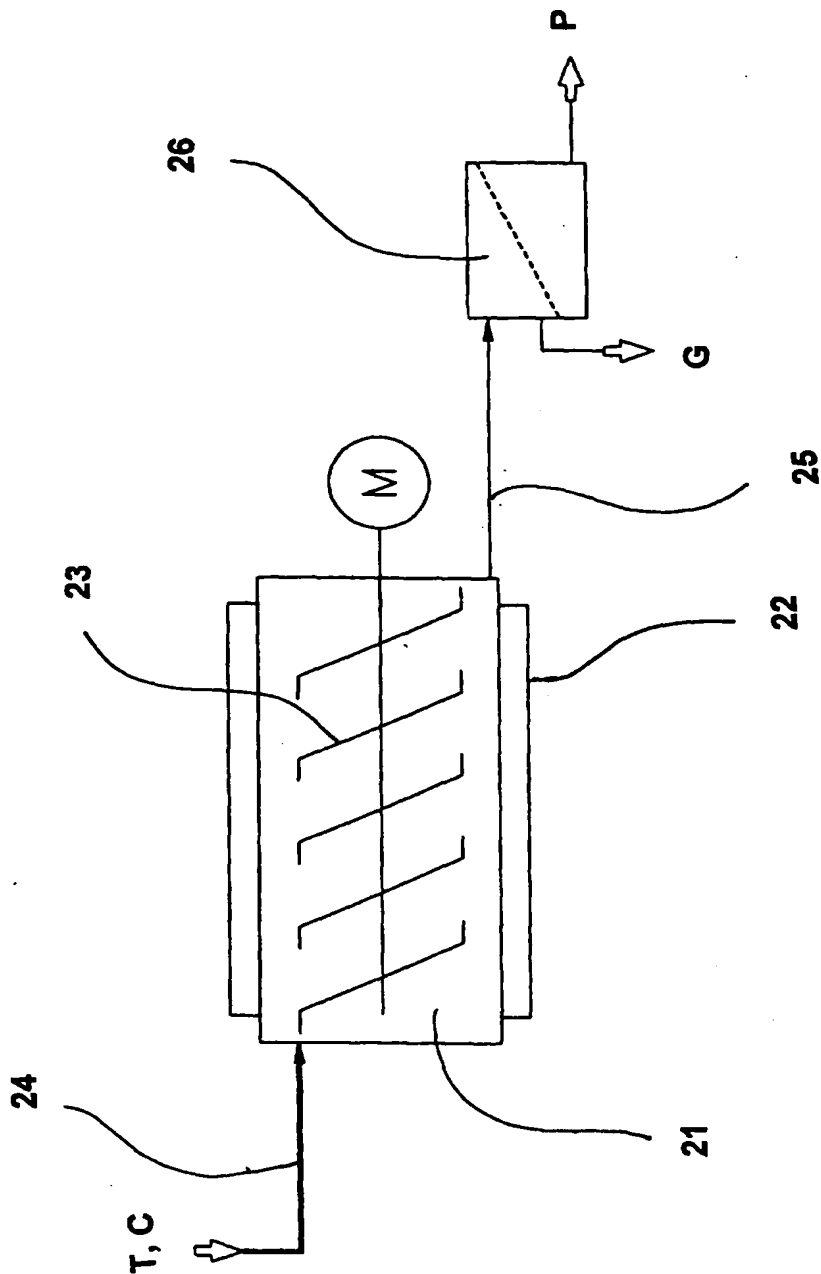


Fig.2